



(19) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

(12) **Patentschrift**
(10) **DE 198 60 139 C 1**

(51) Int. Cl.⁷:
B 05 D 5/00
B 05 D 7/14
C 03 C 17/00
C 03 C 17/25
C 03 C 17/28
C 03 C 17/42

(21) Aktenzeichen: 198 60 139.5-45
(22) Anmeldetag: 24. 12. 1998
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 7. 2000

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Reihs, Karsten, Dr., 50679 Köln, DE; Duff,
Daniel-Gordon, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Köhler,
Burkhard, Dr., 51373 Leverkusen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 56 93 236
EP 4 76 510 A1

(54) Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf der Basis von Nickelhydroxid, ultraphobe
Oberfläche und ihre Verwendung

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche
mit ultraphoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine
Oberfläche mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln beschichtet, gegebe-
nenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und an-
schließend mit einem hydrophoben und/oder oleopho-
ben Überzug versehen wird.

DE 198 60 139 C 1

DE 198 60 : C 1

26A 33576

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, bei dem eine im wesentlichen glatte Substratoberfläche mit Ni(OH)_2 -Partikeln eines Partikeldurchmessers d_{50} von 0,5 bis 20 μm beschichtet wird, die Ni(OH)_2 -Partikel fest mit der Substratoberfläche verbunden werden, die Oberfläche dann gegebenenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird. Die Erfindung betrifft auch eine ultraphobe Oberfläche und deren Verwendung.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem o. g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z. B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind. Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubbpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z. B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 μl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gelöst, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Substratoberfläche mit Ni(OH)_2 -Partikeln eines Partikeldurchmessers d_{50} von 0,5 bis 20 μm beschichtet wird, die Ni(OH)_2 -Partikel fest mit der Substratoberfläche verbunden werden, die Oberfläche dann gegebenenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

Eine Oberfläche, die mit den Ni(OH)_2 -Partikeln beschichtet wird, kann jede beliebige Oberfläche, aus jedem beliebigen Material sein. Vorzugsweise handelt es sich jedoch um Metalloberflächen.

Beschichten im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die Ni(OH)_2 -Partikel fest mit der zu beschichtenden Oberfläche

verbunden werden. Zur Beschichtung der Oberfläche mit den Ni(OH)_2 -Partikeln kann deshalb jedes dem Fachmann geläufige Verfahren eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Ni(OH)_2 -Partikel jedoch auf die zu beschichtende Oberfläche geklebt oder mechanisch auf die Oberfläche aufgetragen und dann mittels Elektrolyse an der Oberfläche fixiert.

Vorteilhafterweise sind die Ni(OH)_2 -Partikel sphärisch und weisen vorzugsweise eine Klopfdichte von 0,8 bis 4 g/cm^3 mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} von 1,5 bis 8 μm .

Ebenfalls bevorzugt haben die Ni(OH)_2 -Partikel eine spezifische BET-Oberfläche $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$. Die BET-Oberfläche wird nach der N_2 -Einpunkt-Methode gemessen.

Die sphärischen Ni(OH)_2 -Partikel werden vorzugsweise gemäß dem in der EP-A-0 599 136 beschriebenen Verfahren hergestellt. Diese Patentanmeldung wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche mit 5 bis 100 g Ni(OH)_2 -Partikel pro m^2 beschichtet.

Nach dem die Oberfläche mit Ni(OH)_2 -Partikeln beschichtet worden ist, wird sie mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z. B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninsäure Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen. Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkylamide, Ester, Aminoxyde und Alkylpolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylisierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureanilinen und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100%, besonders bevorzugt 60 bis 95% der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielsweise: perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer

Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nicht-ionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Piropt und Piropt-copolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfid.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbestere der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Äthylenoxideinheiten versehene C_6 - C_{22} -Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Amminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der beschichteten Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z. B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z. B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus CuAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 160^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit den, erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

Dadurch, daß Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedele Metalle beliebiger Art.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielsweise hier die Oberflächen von Wärmetauschern z. B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z. B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschutzende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Ein Nickelblech ($10 \times 10 \text{ mm}^2$, 0,3 mm dick) wurde mit

Oberfläche an und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der erfindenden Topfen ab und werden somit von der ultraphoben

kannten permut mit einer 10 Gegenstande rostvermeint.

Nach dem Ansprüchen wurde das so vorbereitete Nickelblech in ein Zentrifugengefäß mit einem Methanolstrahlen

Teilchendurchmesser von 2,0 μm und einer BET-Oberfläche von 88 m^2/g , das gemäß dem in der EP-A-599 136 beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist, wurde in ein Becherglas eingewogen, mit 10 ml Watt's-Lösung (pH 5,8) versetzt, ca. 10 Sekunden im Ultraschallbad deagglomiert und ca. 20 Sekunden mit einem Magnetrührer bei 300 U/min aufgerührt. Wichtig ist, daß sich bei dieser Aufschlammung keine Klümpchen bilden. Von dieser Aufschlammung wurde so viel in das Zentrifugenröhrchen gegeben, daß ca. 20 mm Flüssigkeit über dem Ni-Blech stehen. Anschließend wurde 5 Minuten bei 1000 U/min zentrifugiert. Nach der Entnahme des Blechs aus der Zentrifuge wurde die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Schicht direkt im Zentrifugenröhrchen mittels eines Teflonaufsatzes mit Pt-Elektrode mit Nickel am Nickelsubstrat fixiert und kontaktiert (2 min, 45 mA). Schließlich wurde das Nickel-Blech mit destilliertem Wasser und in Ethanol gut abgespült und an Luft getrocknet.

Das so behandelte Ni-Blech wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht, als Haftvermittler, durch Zerstäubung beschichtet. Diese Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist so ein Teil der Offenbarung.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in α, α, α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit α, α, α -Trifluortoluol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 162° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen ab.

Beispiel 2

Das Ni-Blech wurde wie in Beispiel 1 mit sphärischem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ beschichtet. Danach wurde das so behandelte Ni-Blech 5 Stunden lang in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus LT 248 (Perfluorooctadecansulfonat, ein Produkt der Bayer AG) in Wasser getaucht. Anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 162° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen ab.

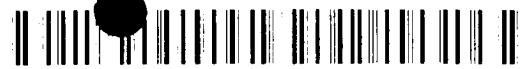
Beispiel 3

In einer 50 ml-Glasflasche wurde 0,2 g $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eingewogen, mit einer 0,5 Gew.-%igen Polymerlösung aus Poly(methylmethacrylat-co-perfluorooctadecylmethacrylat) ($[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)]_n-\text{co}-[\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOC}_{18}\text{F}_{17})(\text{CH}_3)]_m$; $n/m = 10,50$ Gew.-%ige Lösung in Butanon) in Methylenchlorid auf 10 g aufgefüllt und im Ultraschallbad eine Minute beschallt. Nach 10-minütigem Rühren mit einem Magnetrührer bei 300 U/min wurde mittels einer Pipette ca. 1 g der Suspension auf einem Glasobjektträger $76 \times 26 \text{ mm}^2$, 1 mm dick, der mit Azeton gereinigt worden war, aufgebracht. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde der beschichtete Objektträger 2 Tage bei 160°C in einem Heizschrank getempert.

Die Oberfläche weist einen statischen Randwinkel von $\geq 158^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen mit einem Volumen von 10 μl ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine im wesentlichen glatte Substratoberfläche mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln eines Partikeldurchmessers d_{50} von 0,5 bis 20 μm beschichtet wird, die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel fest mit der Substratoberfläche verbunden werden und die Oberfläche anschließend mit einem hydrophoben oder oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel sphärisches $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine Klopfdichte von 0,8 bis 4 g/cm^3 mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} von 1,5 bis 8 μm aufweisen.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel eine spezifische BET-Oberfläche $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 g $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel pro m^2 auf der zu beschichtenden Substratoberfläche fixiert werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel durch Kleben oder mittels Elektrolyse fest mit der Substratoberfläche verbunden werden.
7. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.
9. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbstreinigende Beschichtung oder Bepankung von Bauten, Dächern, Fenstern und keramischem Baumaterial.
11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 198 60 135 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
B 05 D 5/00
B 05 D 3/00
C 04 B 41/91
C 04 B 41/81

(21) Aktenzeichen: 198 60 135.2
(22) Anmeldetag: 24. 12. 1998
(43) Offenlegungstag: 29. 6. 2000

DE 198 60 135 A 1

(71) Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Reihs, Karsten, Dr., 50679 Köln, DE; Duff,
Daniel-Gordon, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Wießmeier, Georg, Dr., 51061 Köln, DE; Köhler,
Burkhard, Dr., 51373 Leverkusen, DE

(56) Entgegenhaltungen:
US 56 93 236
EP 4 76 510 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Basis von Wolframcarbid

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden, mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, die Oberfläche gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben oder oleophoben Überzug versehen wird.

DE 198 60 135 A 1

33576
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ultraphobe Oberfläche, deren Herstellung und Verwendung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframborbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel > 150° und dem o. g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z. B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedlicher Art (z. B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche gereinigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche gelöst, das Gegenstand der Erfindung ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframborbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

Ein Formkörper, der mit der erfindungsgemäßen Oberfläche versehen werden soll, besteht entweder insgesamt aus Wolframborbid oder hat eine Oberfläche aus Wolframborbid,

wobei die Oberfläche mit jeder dem Fachmann geläufigen Verfahrensweise aufgebracht werden kann. Wolframborbid im Sinne der Erfindung bedeutet nicht nur reines Wolframborbid sondern auch Legierungen bzw. Mischungen, in denen der Wolframborbid Anteil > 30 Gew.-%, vorzugsweise > 45 Gew.-% ist.

Das Wolframborbid kann mit jedem zur Laserablation geeigneten Laser strukturiert werden. Vorzugsweise beträgt die Wellenlänge des Laserlichtes zwischen 500 und 550 nm. Besonders bevorzugt wird hierfür ein Nd:YAG Laser eingesetzt.

Ebenfalls bevorzugt hat der Laser einen Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche von 30 bis 70 µm, besonders bevorzugt 45 bis 55 µm.

Die Leistungsdichte des Lasers auf der Substratoberfläche beträgt vorzugsweise 10^4 bis 10^7 W/cm², besonders vorzugsweise 10^5 bis 10^6 W/cm².

Bevorzugt beträgt die Scangeschwindigkeit (Abtastgeschwindigkeit) 30 bis 50 mm/s, besonders bevorzugt 35 bis 45 mm/s.

Der Linienversatz benachbarter Abtastlinien beträgt vorzugsweise 10 bis 500 µm, besonders vorzugsweise 50 bis 250 µm.

Nach der Behandlung mit dem Laser werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsmittel, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z. B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Ligninische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen.

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxyate, Alkylamide, Ester, Aminoxide und Alkylpolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylidenoxiden mit alkylisierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100%, besonders bevorzugt 60 bis 95% der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielfähig seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Al-

kylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genimmt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können anionische, amonische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Propt- und Propt-copolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfitt.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobbernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Äthylenoxideinheiten versehene C₇-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Ammalsalze, vorzugsweise als Diethylammsalz vor.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der gelaserten Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die gelaserte Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z. B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z. B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktw-

nur sehr schlecht hatten, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

Dadurch, daß Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielfhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z. B. in Kühltürmen oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern, deren Oberfläche mechanisch stark beansprucht wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z. B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von einem Beispiel erläutert, das jedoch den allge-

meinen Stand der Technik darstellt. Eine Oberfläche wird durch einen Wasserstrahl gereinigt. Die Oberfläche wird durch einen Wasserstrahl gereinigt, der aus einer Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm auf eine Distanz von 10 cm auf die Oberfläche aufgetragen wird. Die

Reinigung wird bei einem Druck von 10 bar und einer Durchflussrate von 1 l/min durchgeführt. Die Oberfläche wird durch einen Wasserstrahl gereinigt, der aus einer Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm auf eine Distanz von 10 cm auf die Oberfläche aufgetragen wird. Die

Scangeschwindigkeit: 40 mm/s, Linienversatz: 10 µm
 Laserleistung: 3 W (Pulslänge: 100 ns, Frequenz: 4 kHz)
 Strahldurchmesser: 50 µm

Das eingeschriebene Muster hat näherungsweise quadratische Säulen im Format $67 \times 67 \mu\text{m}^2$, deren Höhe 200 µm beträgt. Der Abstand zwischen den Säulen ist ungefähr 200 µm. Die Wolframcarbidoberfläche ist durch Schmelz- bzw. Kondensationsvorgänge im Bereich der eingeschriebenen Stellen stark aufgeraut.

Das so behandelte Substrat wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit Teil der Offenbarung.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 155° auf. Bei einer Neigung der geraden Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl spontan ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine im wesentlichen glatte Oberfläche aus Wolframcarbid mittels Laserablation strukturiert wird, wobei entlang der Oberfläche insbesondere periodisch wiederkehrende Vertiefungen gebildet werden mit einer Tiefe im Bereich von 10 µm bis 500 µm, bevorzugt von 50 µm bis 250 µm, die Oberfläche anschließend gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und dann mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge des Lasers 500 bis 550 nm beträgt.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Laser ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser verwendet wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahldurchmesser des Lasers auf der Oberfläche 30 bis 70 µm, vorzugsweise 45 bis 55 µm beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Laserleistungsdichte an der Oberfläche 10^4 bis 10^7 W/cm^2 , vorzugsweise 10^5 bis 10^6 W/cm^2 beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit dem Laserstrahl punktförmig abgetastet wird und die Abtastgeschwindigkeit 30 bis 50 mm/s, vorzugsweise 35 bis 45 mm/s beträgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Linienversatz benachbarter Abtastlinien 10 bis 500 µm, vorzugsweise 50 bis 250 µm beträgt.
8. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8.

10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als selbstreinigende Beschichtung oder Belag von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z. B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.